

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/47635 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 31/14**,
31/22, 31/02, C08F 10/00, 4/64, C07F 5/02, 5/06, 17/00

(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, 67056
Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12641

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2000 (13.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 62 814.9 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASELL POLYPROPYLEN GMBH [DE/DE];
55116 Mainz (DE).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KRATZER, Roland
[DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 20, 65830 Kriefel (DE).
FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Str. 97, 60529
Frankfurt (DE). SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse
3, 60486 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL CATALYST SYSTEM AND THE USE THEREOF

WO 01/47635 A2

(54) Bezeichnung: NEUES KATALYSATORSYSTEM UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst system, containing at least one metallocene, at least one co-catalyst, at least one supporting material and optionally additional organometallic compounds. The catalyst system can be used advantageously for polymerising olefins, as it obviates the use of aluminoxanes, such as methylaluminoxane (MAO), which is conventionally used in excess quantities as a co-catalyst, whilst at the same time producing strong catalyst activity and excellent polymer morphology.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuss eingesetzt werden muss, als Cokatalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt wird.

Neues Katalysatorsystem und dessen Verwendung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen.

10

Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuß eingesetzt werden muß, als Cokatalysator verzichtet

15 werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt wird. Darüber hinaus wird die Verwendung von Einsatzstoffen vermieden, die potentiell toxisch sein könnten.

20 Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Dabei erweist es sich als vorteilhaft, Komponenten des Katalysatorsystems kovalent an den Träger zu binden, um so das "Ausbluten" der Wirkkomponente vom Träger und damit die Verschlechterung

25 der Polymermorphologie zu vermeiden.

Eine Reihe von Patenten (siehe z.B. WO-96/23005, DE-A 19804970, DE-A 19744102, DE-A 19757540) beschreibt Katalysatorsysteme in

30 welchen der Cokatalysator, eine Elementorganische Verbindung, unter Ausbildung eines Ammoniumsalzes kovalent an das Trägermaterial gebunden wird. Nachteil dieser Systeme: sie arbeiten bevorzugt mit tertiären Anilinen als organischen Basen, Verbindungen die aufgrund ihres möglicherweise toxischen bzw. gentoxischen

35 Potentials besondere Schutzmaßnahmen in der Katalysatorherstellung erfordern.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Katalysatorsystem basierend auf der kovalenten Trägerung eines Cokatalysators zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des

40 Stands der Technik vermeidet. Basierend auf einer speziellen Klasse von toxikologisch unbedenklichen Lewis-Basen ließ sich ein Katalysatorsystem entwickeln, das in unerwarteter Weise hohe Polymerisationsaktivitäten und eine gute Polymermorphologie ermöglicht.

45 licht.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält

a) mindestens ein Metallocen,

5 b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



10 worin

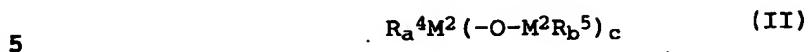
M^1 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

15 R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R^1 , R^2 und R^3 über C_2 - C_{20} -Kohlenstoff-
20 feinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyl-diphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri(p-tolyl)phosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite, 1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin, Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetradecyldi(methyl)amin, Hexadecyldi(methyl)amin, Octadecyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyl-di(decyl)amin, Methyl-di(dodecyl)amin, Methyl-di(tetradecyl)amin, Ethyl-di(hexadecyl)amin, Methyl-di(octadecyl)amin, Methyl-di(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin, Methyl-di(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octadecyldi(decyl)amin, N, N-Didodecyanilin, N-methyl-N-dodecyanilin, N, N-di(octadecyl)(2, 4, 6-trimethylaniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyl-di(decyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin ausgenommen
40 sind,

c) mindestens einen Träger,

45

- d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die aus Einheiten der Formel II



worin

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, sind oder R^4 eine $-\text{OSiR}_3$ -Gruppe ist, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^5 haben,

M^2 gleich oder verschieden ist und für ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und

a, b und c jeweils für eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht und $a + b + c$ ungleich 0 ist, aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist,

sowie gegebenenfalls

- e) mindestens eine Organometallverbindung der Formel III



worin

M^3 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

R^6 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_7 - C_{40} -Arylalkyl oder C_7 - C_{40} -Alkylaryl-Gruppe bedeutet,

d eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

e ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Bevorzugt sind Lewis-Basen der Formel (I), worin R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei
 5 gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R¹, R² und R³ über C₂-C₂₀-Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können und wobei mindestens ein Rest R¹, R² oder R³ für einen Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen der aromatische Gruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, ausgewählt aus
 10 der Gruppe P, O, S, N, enthalten kann, steht. Bevorzugt steht mindestens ein Rest R¹, R² oder R³ für eine Alkyl-Aryl-Gruppe, insbesondere für eine benzyllische Gruppe.

Beispiele für Lewis-Basen der Formel (I) sind

- 15 N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylisopropylamin, N,N-Diethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-p-toluidinamin, N,N-Diethyl-p-toluidinamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Diethylisopropylamin, N,N-Diisopropylmethylamin, N,N-Diisopropyl-
 20 ethylamin, N,N-Dimethylcyclopentylamin, N,N-Dimethylcycloheptenylamin, N,N-Dimethylcyclooctanylamin, N,N-Dimethylnonanoylamin, N,N-Diethylcyclopentylamin, N,N-Diethylcycloheptenylamin, N,N-Diethylcyclooctanylamin, N,N-Diethylnonanoylamin
 N-Benzyl dimethylamin, N-Benzyl diethylamin, N-Benzylbutylamin, N-
 25 Benzyl tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin, oder N-Benzylpiperazin
- 30 N,N-Dimethylisopropylamin, N,N-Dimethyl-2-butylamin, N,N-Dimethyl-isobutylamin, N,N-Dimethyl-2-pentylamin, N,N-Dimethyl-3-pentylamin, N,N-Dimethyl-2-methylbutylamin, N,N-Dimethyl-3-methylbutylamin, N,N-Dimethyl-cyclopentylamin, N,N-Dimethyl-2-hexylamin, N,N-Dimethyl-3-hexylamin, N,N-Dimethyl-2-methylpentylamin,
 35 N,N-Dimethyl-3-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-4-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylbutylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, N,N-Dimethyl-2-heptylamin, N,N-Dimethyl-3-heptylamin, N,N-Dimethyl-4-heptylamin, N,N-Dimethyl-2-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-3-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-4-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-5-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-3-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-propylbutylamin, N,N-Dimethyl-cycloheptylamin, N,N-Dimethyl-methylcyclohexylamin, N,N-Dimethyl-benzylamin, N,N-Dimethyl-2-octylamin, N,N-Dimethyl-3-octylamin
 45

- N,N-Dimethyl-4-octylamin, N,N-Dimethyl-2-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-3-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-4-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-5-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-6-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-3-ethylhexylamin,
- 5 N,N-Dimethyl-4-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-propylpentylamin, N,N-Dimethyl-cyclooctylamin, N,N-Dimethyl-dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylisopropylamin, N,N-Diethyl-2-butylamin, N,N-Diethyl-isobutylamin, N,N-Diethyl-2-pentylamin, N,N-Diethyl-3-pentylamin, N,N-Diethyl-2-methylbutylamin, N,N-Diethyl-3-methylbutylamin,
- 10 N,N-Diethyl-cyclopentylamin, N,N-Diethyl-2-hexylamin, N,N-Diethyl-3-hexylamin, N,N-Diethyl-2-methylpentylamin, N,N-Diethyl-3-methylpentylamin, N,N-Diethyl-4-methylpentylamin, N,N-Diethyl-2-ethylbutylamin, N,N-Diethyl-cyclohexylamin, N,N-Diethyl-2-heptylamin, N,N-Diethyl-3-heptylamin, N,N-Diethyl-4-heptylamin,
- 15 N,N-Diethyl-2-methylhexylamin, N,N-Diethyl-3-methylhexylamin, N,N-Diethyl-4-methylhexylamin, N,N-Diethyl-5-methylhexylamin, N,N-Diethyl-2-ethylpentylamin, N,N-Diethyl-3-ethylpentylamin, N,N-Diethyl-2-propylbutylamin, N,N-Diethyl-cycloheptylamin, N,N-Diethyl-methylcyclohexylamin, N,N-Diethyl-benzylamin,
- 20 N,N-Diethyl-2-octylamin, N,N-Diethyl-3-octylamin, N,N-Diethyl-4-octylamin, N,N-Diethyl-2-methylheptylamin, N,N-Diethyl-3-methylheptylamin, N,N-Diethyl-4-methylheptylamin, N,N-Diethyl-5-methylheptylamin, N,N-Diethyl-6-methylheptylamin, N,N-Diethyl-2-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-3-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-4-ethylhexylamin,
- 25 N,N-Diethyl-2-propylpentylamin, N,N-Diethyl-cyclooctylamin, N,N-Diethyl-dimethylcyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-isopropylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-butylamin, N-Methyl-N-Ethyl-isobutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-pentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-pentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylbutylamin,
- 30 N-Methyl-N-Ethyl-cyclopentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-hexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-hexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-heptylamin,
- 35 N-Methyl-N-Ethyl-3-heptylamin

- N-Methyl-N-Ethyl-4-heptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-5-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylpentylamin,
- 40 N-Methyl-N-Ethyl-3-ethylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-propylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cycloheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-methylcyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-benzylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylheptylamin,
- 45 N-Methyl-N-Ethyl-3-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-5-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-6-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylhe-

xylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-propylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclooctylamin, N-Methyl-N-Ethyl-dimethylcyclohexylamin, N-Methyl-diisopropylamin, N-Methyl-bis(2-butyl)amin, N-Methyl-bis(isobutyl)amin, N-Methyl-bis(2-pentyl)amin, N-Methyl-bis(3-pentyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Methyl-dicyclopentylamin, N-Methyl-bis(2-hexyl)amin, N-Methyl-bis(3-hexyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Methyl-dicyclohexylamin, N-Methyl-bis(2-heptyl)amin, N-Methyl-bis(3-heptyl)amin, N-Methyl-bis(4-heptyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Methyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Methyl-bis(methylcyclohexyl)amin

N-Methyl-dibenzylamin, N-Methyl-bis(2-octyl)amin, N-Methyl-bis(3-octyl)amin

N-Methyl-bis(4-octyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(6-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylpentyl)amin, N-Methyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Methyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-diisopropylamin, N-Ethyl-bis(2-butyl)amin, N-Ethyl-bis(isobutyl)amin, N-Ethyl-bis(2-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclopentylamin, N-Ethyl-bis(2-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclohexylamin, N-Ethyl-bis(2-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Ethyl-bis(methylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-di(benzyl)amin, N-Ethyl-bis(2-octyl)amin, N-Ethyl-bis(3-octyl)amin, N-Ethyl-bis(4-octyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(6-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-

bis(2-propylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Ethyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin,

Besonders bevorzugte Basen sind zum Beispiel Benzylamin, N-Benzyl-
5 zyldimethylamin, N-Benzyl-diethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl-
tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin, oder N-Benzylpiperazin.

10

Der Träger ist ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Bevorzugt enthält der Träger mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Alumosilicate, Zeolithe, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCl₂,
15 Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, Li₂O, oder Mischoxide, insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid und/oder Mg/Al-Mischoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z.B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethy-
20 len, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

25 Der Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 150 bis 500 m²/g auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers beträgt 1 bis 500 µm, bevorzugt 5 bis 350 µm, besonders bevorzugt 10 bis 200 µm.

30 Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g, bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g. Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander
35 verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Nachbehandlung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

40

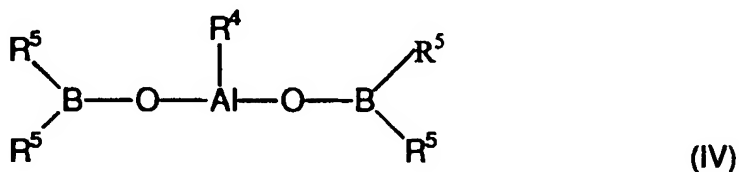
Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält als cokatalytisch wirkende chemische Verbindung mindestens eine Elementorganische Verbindung, die Einheiten der Formel (II) enthält. Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (II), bei denen M² für Bor oder
45 Aluminium steht.

Die Einheiten der Formel (II) enthaltende Verbindung kann als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Es können auch zwei oder mehr chemische Verbindungen, welche Einheiten der Formel (II) enthalten durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen oder Kondensationsreaktionen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Assoziate bilden.

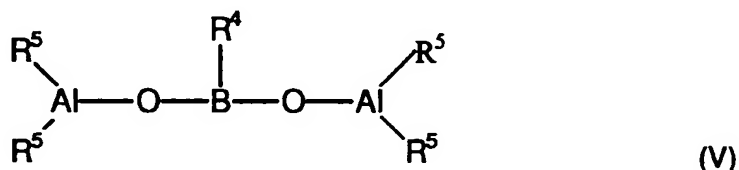
Bevorzugte kokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindungen gemäß d) entsprechen den Formeln (IV) und (V),

10

15



20



worin R^4 und R^5 die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

25

Als erfindungsgemäße, kokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindungen sind darüber hinaus allgemein Verbindungen anzusehen, die durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX) entstehen.

30

35



40

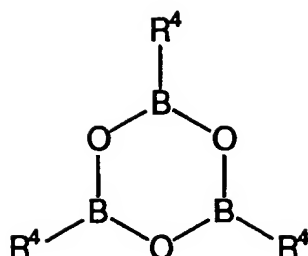


45

9

(VIII)

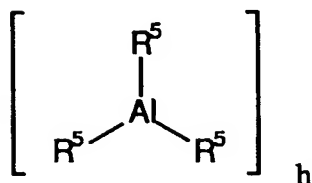
5



10

(IX)

15



20 worin R^7 ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl sein kann und worin R^4 und R^5 die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

25 X ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_{20} -Aryl ist,

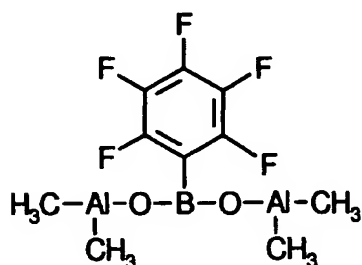
f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist

30 g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei f + g ungleich 0 sind,
h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Beispiele für die kokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln (IV) und (V) sind

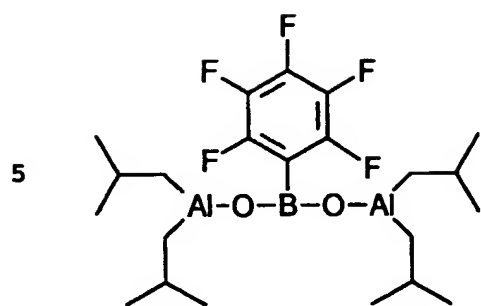
35

40



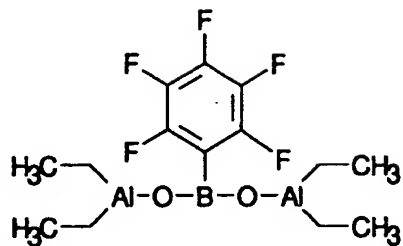
45

10



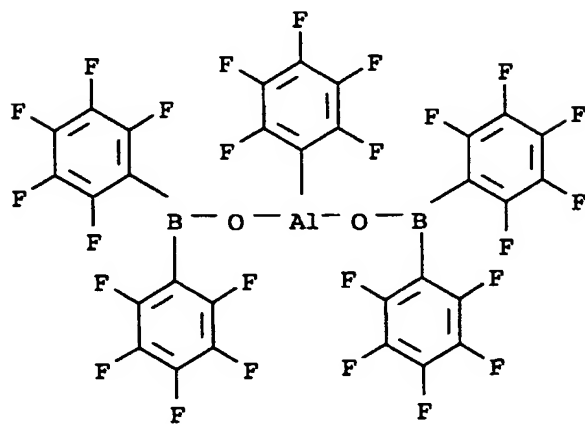
10

15



20

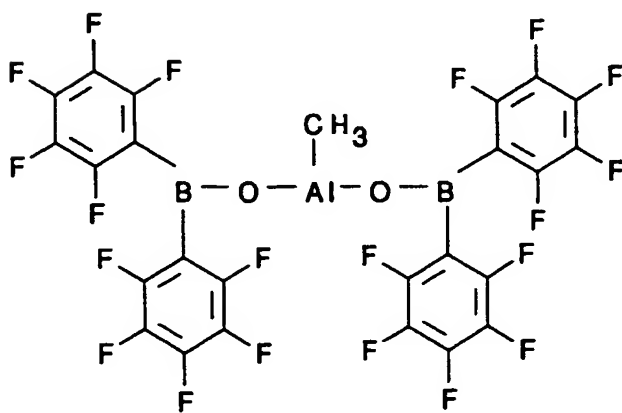
25



30

35

40

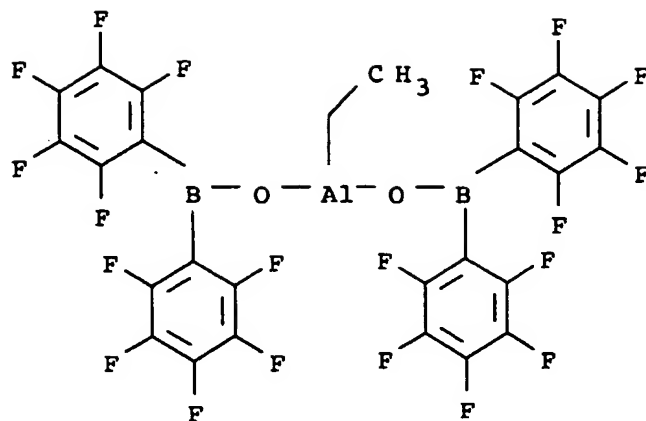


45

11

5

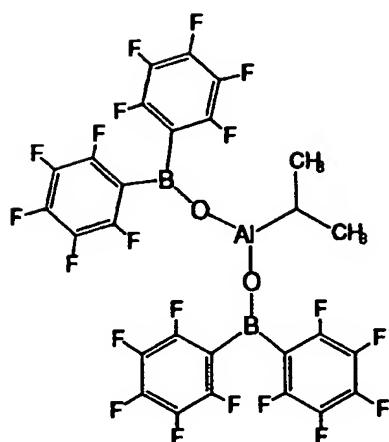
10



15

20

25

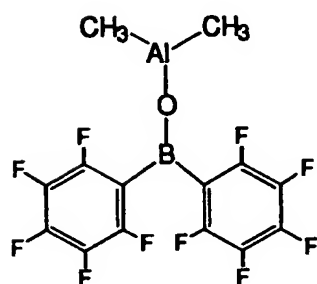


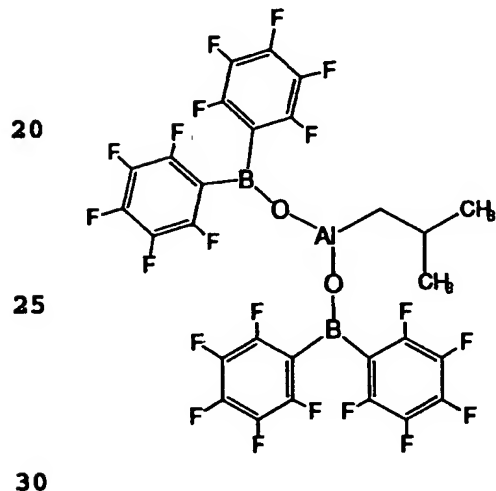
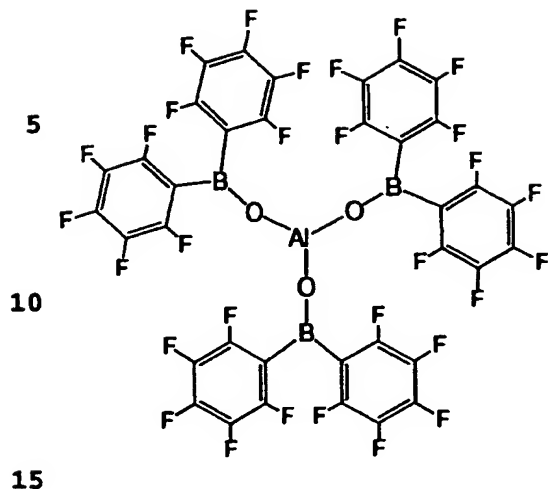
30

35

40

45





Bei den Organometallverbindungen der Formel (III) handelt es sich vorzugsweise um neutrale Lewisäuren worin M^4 für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium, insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel (III) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-isopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-isobutylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan und o-Tolylalan.

Die im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem enthaltenen Metallo-
 cenverbindungen können z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscy-
 clopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-
 A-0,129,368, EP-A-0,561,479, EP-A-0,545,304 und EP-A-0,576,970
 5 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte
 Amidocyclopentadienylkomplexe die beispielsweise in EP-
 A-0,416,815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkom-
 plexe wie beispielsweise in EP-A-0,632,063 beschrieben, p-Ligand
 substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-
 10 A-0,659,758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroin-
 dene wie beispielsweise in EP-A-0,661,300 beschrieben.

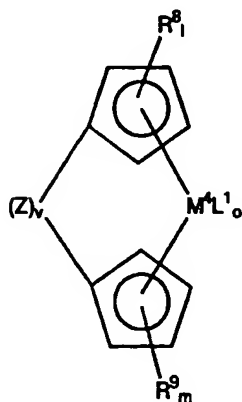
Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in de-
 nen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden ent-
 15 hält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. und IV. Ne-
 bengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H.
 McConville, et al, Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McCon-
 ville, et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben
 werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des
 20 Periodensystems der Elemente (z.B. Ni^{2+} oder Pd^{2+} Komplexe), wie
 sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 und ,
 Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben
 werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyri-
 dyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Ele-
 25 mente (z.B. Co^{2+} oder Fe^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al,
 J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al, Chem. Commun.
 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen. Weiterhin können Metal-
 locenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand
 Heterocyclen enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 be-
 30 schrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder ver-
 brückte Verbindungen der Formel (X),

35

40

45



(X)

worin

M⁴ ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

5

R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃ sind, worin R gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder R⁸ sind eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₄-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₅-C₃₀-Heteroarylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, C₅-C₃₀-Alkylheteroaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R⁸ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R⁸ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

25

R⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃ sind, worin R gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder R⁹ sind eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R⁹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R⁹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

45 1

gleich 5 für v = 0, und 1 gleich 4 für v = 1 ist,

15

- m gleich 5 für $v = 0$, und m gleich 4 für $v = 1$ ist,
- L^1 gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} -Kohlenwasserstoffgruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl oder
- 5 C_6-C_{10} -Aryl, ein Halogenatom, oder OR^{12} , SR^{12} , $OSiR^{12}_3$, SiR^{11}_3 , PR^{11}_2 oder NR^{11}_2 bedeuten, worin R^{11} ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} Alkoxygruppe eine halogenierte C_1-C_{10} Alkylgruppe, eine C_6-C_{20} Arylgruppe, C_7-C_{20} Alkyl-arylgruppe C_7-C_{20} Aryl-alkylgruppe oder eine halogenierte C_6-C_{20}
- 10 Arylgruppe sind, oder L^1 sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluor-methansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,
- o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,
- 15 z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

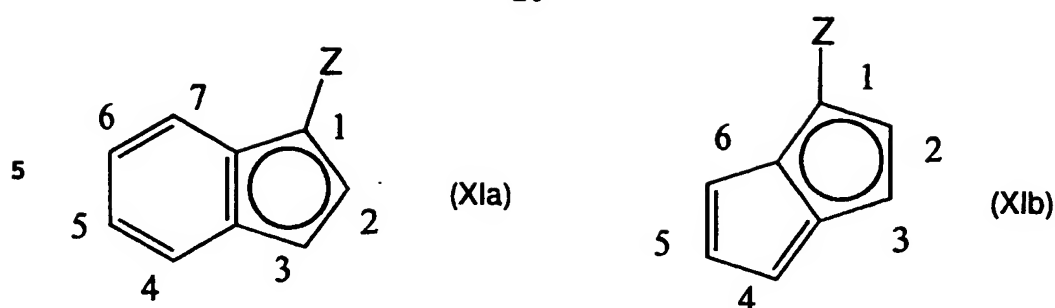
- Beispiele für z sind Gruppen $MR^{10}R^{11}$, worin M Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden eine C_1-C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist z
- gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$,
- 25 $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, $o-C_6H_4$ oder $2,2'-(C_6H_4)_2$. z kann auch mit einem oder mehreren Resten R^8 und/oder R^9 ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

- Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (X), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring, einen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Indenyl-analogen Heterocyclus oder einen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Pentalen-analogen Heterocyclus darstellen.
- 30
- 35

40

45

16



10

Die genannten Ringe sind bevorzugt substituiert, insbesondere [gemäß der Nomenklatur in den Formeln (Xla) und (Xlb)] in 2-, 4-, 2,4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten der genannten Ringe zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (X) können als reine racemische bzw pseudo-racemische oder reine meso bzw. pseudo-meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen bzw pseudo-racemischen Verbindung und einer meso bzw. pseudo-meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

- Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis (2,4,6-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2,5,6-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2,4,7-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-5-isobutyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-5-t-butyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4-isopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5- (methylbenzo)-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5- (tetramethylbenzo)-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4--acenaphth-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-5-isobutyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 1,4-Butandiylbis (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis (2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis (2-methyl-4-isopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 1,2-Ethandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis (2,4,7-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 [4- (η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- (η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
- 40 [4- (η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- (η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
 [4- (η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- (η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
- 45 [4- (η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- (η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
- 5 [4-(η^5 -3--tert.-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3--Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3--Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 10 4-(η^5 -3--Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
 4-(η^5 -3--tert.-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
- 15 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan
 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-
- 20 dichlorotitan
 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan
 (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
- 25 Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium
- 30 nium
 Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium
 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
- 45 Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

- Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonumdichlorid
Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkonumdichlorid
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-
5 dichlorid
Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titan-
dichlorid
10 Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl
Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandi-
15 benzyl
Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonumdichlorid
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl
20 Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)
25 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)
Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonumdichlorid
Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)haf-
30 niumdichlorid

Beispiele sind des weiteren die Metallocene der obenstehenden Liste, die anstelle der Reste "dichlorid" die nachstehenden Reste aufweisen:

- 35 monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)
monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)
monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)
monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)
40 monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)
monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)
monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)
monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)
monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)
45 monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)
monochloro-monophenolat
monochloro-mono-(2-methylphenolat)

23

- monochloro-mono- (3-methylphenolat)
monochloro-mono- (4-methylphenolat)
monochloro-mono- (2-ethylphenolat)
monochloro-mono- (3-ethylphenolat)
5 monochloro-mono- (4-ethylphenolat)
monochloro-mono- (2-sec.-butylphenolat)
monochloro-mono- (2-tert.-butylphenolat)
monochloro-mono- (3-tert.-butylphenolat)
monochloro-mono- (4-sec.-butylphenolat)
10 monochloro-mono- (4-tert.-butylphenolat)
monochloro-mono- (2-isopropyl-5-methylphenolat)
monochloro-mono- (4-isopropyl-3-methylphenolat)
monochloro-mono- (5-isopropyl-2-methylphenolat)
monochloro-mono- (5-isopropyl-3-methylphenolat)
15 monochloro-mono- (2,4-bis- (2-methyl-2-butyl)-phenolat)
monochloro-mono- (2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenolat)
monochloro-mono- (4-nonylphenolat)
monochloro-mono- (1-naphtholat)
monochloro-mono- (2-naphtholat)
20 monochloro-mono- (2-phenylphenolat)
monochloro-mono- (tert. butoxid)
monochloro-mono- (N-methylanilid)
monochloro-mono- (2-tert.-butylanilid)
monochloro-mono- (tert.-butylamid)
25 monochloro-mono- (di-iso.-propylamid)
monochloro-mono-methyl
monochloro-mono-benzyl
monochloro-mono-neopentyl
hat.

30

- Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Umsetzung mindestens einer Lewis-Base der Formel (I) und mindestens einer Elementorganischen Verbindung, die aus Einheiten der Formel (II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die
35 Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehreren Metallocenverbindungen der Formel (X) und optional einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (III). Diese Aktivierung des Katalysatorsystems kann wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor
40 durchgeführt werden.

- Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel,
45 wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger

kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (III) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Das Reaktionsprodukt kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit mindestens einer kokatalytisch wirkenden Organobor-aluminimverbindung, die aus Einheiten gemäß der Formel (II) aufgebaut ist, umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt dabei zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10 Minuten und 2 Stunden bevorzugt ist. Bevorzugt werden von 0,1 bis 4 Äquivalente einer Lewis-Base der Formel (I) pro Äquivalent der Einheiten gemäß der Formel (II) eingesetzt. Besonders bevorzugt werden von 0,5 bis 1 Äquivalente einer Lewis-Base der Formel (I) pro Äquivalent der Einheiten gemäß der Formel (II) eingesetzt. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metalloceniumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum getrocknet. Das modifizierte Trägermaterial kann nach dem Trocknen wieder resuspendiert werden und mit einer Verbindung der Formel (III) nachbehandelt werden. Die Verbindung der Formel (III) kann aber auch vor der Filtration und Trocknung des modifizierten Trägermaterials zugegeben werden.

Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vorzugsweise der Formel (X) und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (III) auf das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vonstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (X) in einem oben beschriebenen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (III), die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (X) und einer Organometallverbindung der (III) beträgt $100 : 1$ bis $10^{-4} : 1$. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis $1 : 1$ bis $10^{-2} : 1$. Das modifizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder in einem Reaktionskolben in einem oben genannten Lösemittel vorgelegt werden. Anschließend erfolgt die Zugabe der Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel (X) und einer Organometallverbindung der Formel (III). Optional kann aber auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (X) ohne vorherige Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (III) zu dem modifizierten Trägermaterial gegeben werden.

25

Die Menge an modifizierten Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (X) beträgt vorzugsweise 10g : 1 μ mol bis 10⁻²g : 1 μ mol. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (X) zu Einheiten der Formel (II), aus denen die geträ-
5 gerte cokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindung aufgebaut ist, beträgt 100 : 1 bis 10⁻⁴ : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10⁻² : 1.

Alle beschriebenen Reaktionen zur Herstellung des erfindungs-
10 gemäßen Katalysatorsystems werden bevorzugt im Temperaturbereich von -40 bis 110°C, besonders bevorzugt von -10°C bis 70°C durchgeführt.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation
15 eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Ein-
20 schleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysa-
25 torsystems. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein. Bevorzugt werden Homo- oder Copolymere des Polypropylens hergestellt.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^a-CH=CH-R^b$ polymerisiert, wo-
30 rin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer
35 Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische
40 Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylindennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert,
45 Ethylen mit einem oder mehreren C₃-C₂₀-1-Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren C₄-C₂₀-Diene, insbesondere

1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischem Medium durchgeführt werden.

10

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem einge-

15 dosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

20

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten und/oder zwei oder mehr verschiedene cokat-

25 katalytisch wirksame Elementorganische Verbindungen.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

35

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

40

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet.

45

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

- 10 Vor Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems bzw. vor Aktivierung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems im Polymerisationssystem kann zusätzlich eine Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M¹-Verhältnis klein gewählt werden.

- Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Olefinpolymers. Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearylthranilsäure, die in DE-A-3,543,360 beschreiben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. Isopropanol, C₁₂- bis C₂₂- Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben.

- 35 Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

- 40 Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis[®] 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA[®]-3 der Fa. Shell und Atmer 163 der Fa. ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Isopropanol, Stadis® 450 und Atmer 163 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel (X) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

10

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt.

Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerte Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Rühren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird. Anschließend wird das resuspendierte geträgerte Katalysatorsystem unter Rühren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren treten keine Reaktorbeläge auf, es bilden sich keine Agglomerate und die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems ist hoch. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und gute Kornmorphologie aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

45

Beispiel 1: Synthese von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran

10ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 20mmol) werden in 40ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden zu dieser Lösung 2,1g Pentafluorboronsäure (10mmol) in 50ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur (RT). Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Bor) von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran in Toluol.

Beispiel 2: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden zu dieser Lösung 6.92g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 0,5 Stunden bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan in Toluol.

Beispiel 2A: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45ml Toluol vorgelegt. Bei 25°C werden zu dieser Lösung 6.92g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei 25°C gerührt. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan in Toluol.

Beispiel 3: Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)boran und Bis(pentafluorphenyl)borinsäure mit Trimethylaluminium

5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 40ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C wird zu dieser Lösung eine Mischung aus 6.92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20mmol) und 5,12 g Tris(pentafluorphenyl)boran (10 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 0,5 h Stunden bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe toluolische Lösung.

Beispiel 4: Trägerung von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran

2g SiO₂ (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,6 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 50ml der im Beispiel 1 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit 10 Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 3,03g eines weissen Trägermaterials.

Beispiel 5: Trägerung von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

2g SiO₂ (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,48 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über 20 einen Tropftrichter 40ml der im Beispiel 2 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,01g eines weissen 25 Trägermaterials.

Beispiel 6: Trägerung der Reaktionsmischung aus Beispiel 3

2g SiO₂ (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,48 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 40ml der im Beispiel 3 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit 35 Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,5g eines weissen Trägermaterials.

Beispiel 7: Herstellung des Katalysatorsystems 1

40 Zu 5,8 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl (10 µmol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,5g des im Beispiel 4 hergestellten Trägers gegeben. Die Suspension wird kurz gerührt und anschließend werden 0,01 ml Trimethylaluminium (TMA) (2M in Toluol, 20 µmol) zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im

Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 8: Herstellung des Katalysatorsystems 2

5

Zu 7 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkonium-dichlorid (10 μ mol) in 5 ml Toluol werden 40 Minuten mit 0,02 ml TMA (2M in Toluol, 40 μ mol) gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,44 g des im Beispiel 5 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 9: Herstellung des Katalysatorsystems 3

15

Zu 3,3 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkonium- dimethyl (5 μ mol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,2 g des im Beispiel 6 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 10: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1

25 Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3ml Triisobutylaluminium (TIBA) (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 7 hergestellte Katalysatorsystem 1 in 20ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 160 g Polypropylen-Pulver (PP). Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 28 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 11: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2

40

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 8 hergestellte Katalysatorsystem 3 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde

polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 255 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 36 kg PP/g Metalloccen x h.

Beispiel 12: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 3

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 9 hergestellte Katalysatorsystem 3 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 145 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 44 kg PP/g Metalloccen x h.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem enthaltend

5

- a) mindestens ein Metallocen,
- b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,

10



worin

15

M^1 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

20

R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei

25

Reste oder alle drei Reste R^1 , R^2 und R^3 über C_2 - C_{20} -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri(p-tolyl)phosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite,

35

1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin, Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetradecyldi(methyl)amin, Hexadecyldi(methyl)amin, Octadecyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Methyldi(tetradecyl)amin, Ethyldi(hexadecyl)amin, Methyldi(octadecyl)amin, Methyldi(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octadecyldi(decyl)amin, N, N-Didodecylanilin, N-methyl-N-dodecylanilin, N, N-di(octadecyl)(2, 4, 6-tri

45

methylaniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyl-
thyldi(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin
ausgenommen sind,

5

c) mindestens einen Träger,

d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die aus
Einheiten der Formel II

10



worin

15

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasser-
stoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoff-
haltige Gruppe sind oder R^4 eine $-OSiR_3$ -Gruppe ist, worin
 R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung
wie R^5 haben,

20

M^2 gleich oder verschieden ist und für ein Element der
III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht
und

25

a , b und c jeweils für eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3
steht und $a + b + c$ ungleich 0 ist, aufgebaut ist und die
kovalent an den Träger gebunden ist.

30 2. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß es als Bestandteil e) mindestens eine Organometallverbin-
dung der Formel III

35



worin

40

M^3 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Perioden-
systems der Elemente ist,

R^6 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein
Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeu-
tet,

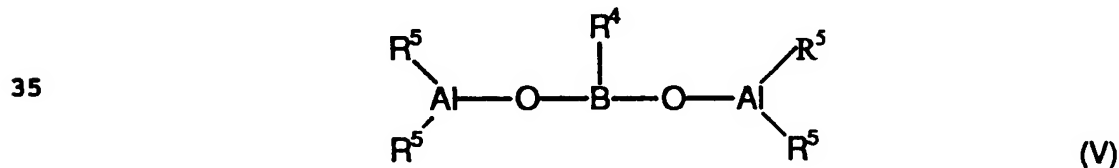
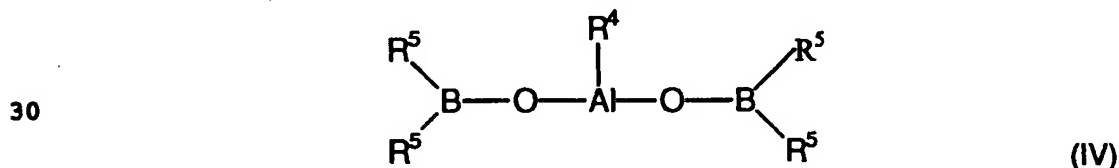
45

d eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

e ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

5 enthält.

3. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 der Lewis-Base der Formel (I) mindestens eine aromatische Gruppe,
10 die gegebenenfalls substituiert sein kann, und/oder ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe P, O, S, N, enthält und dieser Rest von 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthält.
4. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein poröser anorganischer oder
15 organische Feststoff eingesetzt wird.
5. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elementorganische Verbindung der Formel (II), bei der M^2 für Bor oder Aluminium
20 steht, eingesetzt wird.
6. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elementorganische Verbindung der Formel (IV) und/oder (V),
25



40 worin

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe sind oder R^4 eine $-OSiR_3$ -Gruppe ist, in der R gleich
45 oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^5 haben, eingesetzt wird.

7. Katalysatorsystem enthaltend

- a) mindestens ein Metallocen,
- 5 b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



10 worin

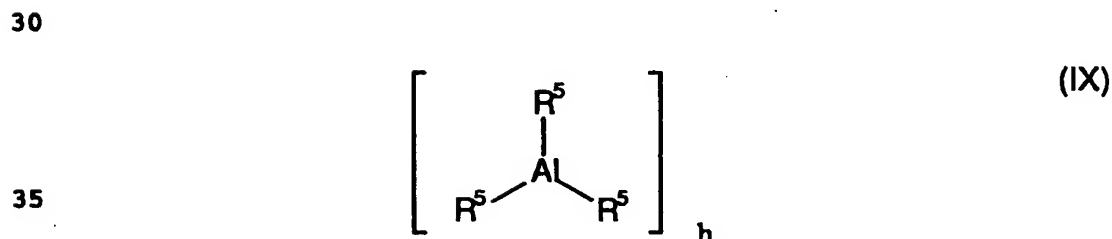
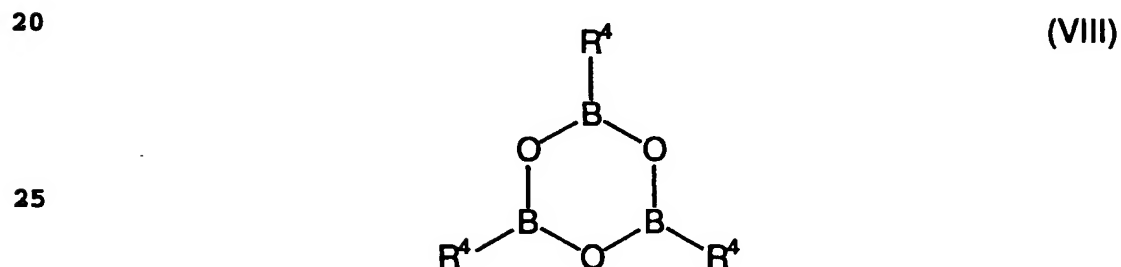
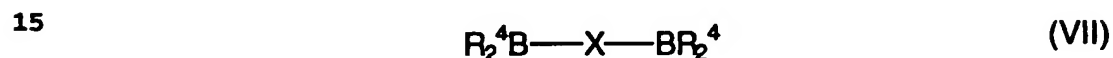
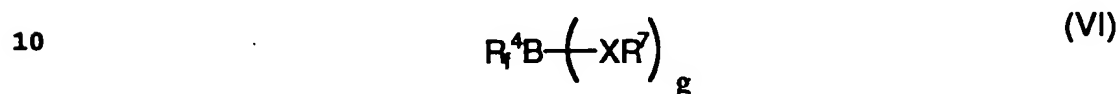
M^1 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

15 R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei
 20 Reste oder alle drei Reste R^1 , R^2 und R^3 über C_2 - C_{20} -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei
 25 die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri(p-tolyl)phosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite,
 30 1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin, Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetracyldi(methyl)amin, Hexadecyldi(methyl)amin, Octadecyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Methyldi(tetradecyl)amin, Ethyldi(hexadecyl)amin, Methyldi(octadecyl)amin, Methyldi(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octadecyldi(decyl)amin, N, N-Didodecylanilin, N-methyl-N-dodecylanilin, N, N-di(octadecyl)(2, 4, 6-tri

methylaniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin
 45 ausgenommen sind,

c) mindestens einen Träger,

5 d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die das Umsetzungsprodukt der Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX),



worin

40 R^7 ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl sein kann,

45 R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe sind oder R^4 -OSi R_3 -Gruppe ist, worin R gleich

oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R⁵ haben,

5 X ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist,

10 f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist

g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei f + g ungleich 0 sind,

15 h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

8. Verwendung des Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Polyolefinen.

20 9. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 erfolgt.

25

30

35

40

45